

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80200639.5

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 11/34**
F 24 J 3/02

(22) Date de dépôt: 03.07.80

(30) Priorité: 11.07.79 FR 7918414

(43) Date de publication de la demande:
28.01.81 Bulletin 81/4

(84) Etats Contractants Désignés:
DE GB

(71) Demandeur: **ANVAR Agence Nationale de Valorisation
de la Recherche**
13, rue Madeleine Michelis
F-92522 Neuilly-sur-Seine(FR)

(72) Inventeur: **Aries, Lucien**
38 les Bleuets Baziege
F-31450 Montgiscard(FR)

(72) Inventeur: **Traverse, Jean-Pierre**
72 rue Fontaine des Cerdans
F-31520 Ramonville Saint Agne(FR)

(74) Mandataire: **Barre, Philippe**
Cabinet Barre-Gatti-Laforge 77 Allée de Brienne
F-31069 Toulouse Cédex(FR)

(54) **Procédé de fabrication d'un absorbeur sélectif de capteur solaire et absorbeur sélectif obtenu.**

(57) Le procédé consiste à réaliser la surface de captation de l'absorbeur en un alliage ferreux contenant en particulier un métal d'apport tel que du chrome à l'état allié et à faire subir à ladite surface une oxydation anodique dans un bain électrolytique acide contenant des substances électroactives à base de métalloïdes notamment à base de soufre telles que sulfures.

Le procédé de l'invention permet de réaliser des surfaces de captation bénéficiant d'un faible coût et d'une excellente sélectivité, et ce, sans risque de dégradation desdites surfaces à température moyenne ou élevée.

EP 0 023 055 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN ABSORBEUR SELECTIF
DE CAPTEUR SOLAIRE ET ABSORBEUR SELECTIF OBTENU.

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un absorbeur sélectif de capteur solaire, permettant l'obtention d'une surface de captation des rayonnements solaires à facteur d'absorption élevé et à faible facteur d'émission ; elle s'étend aux absorbeurs sélectifs de capteur solaire, obtenus.

On connaît plusieurs types de procédés consistant à revêtir la surface de captation d'un absorbeur solaire, d'un dépôt noir en vue d'en augmenter le facteur d'absorption et, le cas échéant, d'en réduire le facteur d'émission. Un type de procédé couramment utilisé consiste à enduire la surface d'une peinture appropriée ; ce procédé présente l'avantage d'être, en général, de mise en oeuvre peu onéreuse mais possède plusieurs inconvénients. En premier lieu, il conduit à une surface de captation peu ou non sélective, c'est-à-dire qui possède un facteur d'émission élevé, de sorte qu'une importante partie de l'énergie est perdue par rayonnement, essentiellement dans le domaine de l'infrarouge. En outre, ces revêtements se dégradent à température moyenne ou élevée au terme d'un certain temps d'utilisation.

Un autre type de procédé consiste à réaliser un dépôt cathodique d'oxydes de chrome, désigné par noir de chrome, sur la surface de captation. Le bain électrolytique est à base d'acide chromique et le dépôt s'effectue par une électrolyse classique qui conduit à une addition de matière sur la surface. L'inconvénient de ce type de procédé réside dans la complexité et le coût du processus de préparation de la surface de captation appelée à recevoir le revêtement de noir de chrome ; en effet, il est nécessaire d'effectuer au préalable un nickelage de la surface pour obtenir une bonne adhérence de la couche de noir de chrome et une sélectivité satisfaisante. En outre, on observe pour les surfaces ainsi revêtues que le facteur d'absorption décroît à température moyenne ou élevée (à partir de 200° C).

Un autre type de procédé illustré par exemple par le brevet Français publié sous le n° 2325002 consiste à utiliser comme surface à traiter un acier inoxydable et à traiter chimiquement cette surface en la plongeant à chaud dans des bains complexes contenant des composés à base de chrome ou de plomb en vue de former un film d'oxydes.



Ce type de procédé présente l'inconvénient d'utiliser des bains
couteux et polluants et de conduire à des couches superficielles
d'oxydes dont l'épaisseur doit être rigoureusement contrôlée
pour obtenir un effet sélectif et dont la stabilité n'est pas
5 assurée à température élevée.

Enfin, on connaît un procédé (brevet Suisse
n° 576008) pour colorer une surface métallique grâce à une ano-
disation sous forte tension, en milieu très basique et à tempé-
rature élevée. On ignore si ces revêtements colorés possèdent
10 des propriétés d'absorption sélective des rayonnements solaires;
de plus l'utilisation de ces aciers colorés est prévue à tempé-
rature ordinaire pour obtenir un effet décoratif et leur stabi-
lité à température élevée n'est pas assurée. Il est vraisem-
blable, compte tenu des conditions de l'anodisation (basicité
15 tension élevée, température élevée), que l'on obtient dans ce
procédé des couches de nature comparable à celles obtenues par
trempage, avec les mêmes inconvénients.

La présente invention se propose de remédier aux
inconvénients des procédés connus, en permettant de réaliser
20 des surfaces de captation bénéficiant d'un faible coût et d'une
excellente sélectivité, et ce sans risque de dégradation des-
dites surfaces.

Un autre objectif est de réaliser des absorbeurs
présentant une bonne résistance à la corrosion.

25 Un autre objectif est de réaliser un absorbeur
apte à travailler dans un domaine de température élevée, sans
réduction notable de la sélectivité.

A cet effet, le procédé de fabrication d'un
absorbeur sélectif de capteur solaire conforme à l'invention,
30 permettant d'obtenir une surface de captation à facteur d'ab-
sorption élevé et faible facteur d'émission, consiste à réali-
ser ladite surface de captation en un alliage ferreux et à
faire subir à cette surface, en présence d'au moins un métal
d'apport autre que le fer, une oxydation anodique dans un bain
35 électrolytique acide contenant des substances électroactives
à base de métalloïdes, la tension d'électrolyse entre l'anode
constituée par la surface de captation de l'absorbeur et la
cathode étant ajustée à une valeur telle que le potentiel de
l'anode soit compris entre le potentiel de corrosion naturelle



et le potentiel de passivation primaire de l'alliage ferreux formant ladite anode. Il est bien entendu que les potentiels de corrosion naturelle et potentiel de passivation primaire sont relatifs à l'alliage ferreux plongé dans le bain électrolytique
5 concerné. Ces potentiels sont bien connus de l'homme de l'art et sont très faciles à mesurer; le potentiel de corrosion naturelle peut être obtenu pour chaque alliage plongé dans un milieu donné, à l'aide d'un voltmètre en mesurant la tension qui s'établit naturellement entre une électrode de référence et
10 l'alliage, plongés dans le bain concerné.

Le potentiel de passivation primaire peut être obtenu en traçant au moyen d'un potentiostat la courbe intensité/potentiel de l'alliage ferreux dans le bain électrolytique (le rôle du potentiostat étant d'imposer à l'anode un potentiel
15 variable par rapport à une électrode de référence) ; le potentiel de passivation primaire correspond au sommet du pic d'activité. De préférence, le ou les métaux d'apport sont des éléments d'alliage de l'alliage ferreux qui constitue la surface de captation ; on choisira avantageusement le chrome comme
20 métal d'apport allié à l'alliage ferreux.

Les substances électroactives à base de métalloïdes du bain peuvent être constituées par des ions de métalloïdes disposés directement dans le bain, notamment sous forme de sel ou encore libérés au cours de l'électrolyse à partir de
25 substances minérales ou organiques contenues dans le bain.

Une telle oxydation anodique d'un alliage ferreux contenant un métal d'apport à l'état allié, en particulier du chrome, conditionne une modification de la composition chimique à la superficie de la surface : celle-ci s'enrichit en métal
30 d'apport, notamment chrome, provenant du cœur du matériau et reçoit des composés de métalloïdes provenant du bain électrolytique, lesquels migrent à la superficie sur une épaisseur donnée. On constate que la surface acquiert une couleur noire et les expérimentations ont montré qu'elle bénéficiait à la fois d'un facteur d'absorption élevé et d'un faible facteur d'émission. La
35 surface de captation obtenue ne comporte aucun dépôt surajouté, mais est transformée superficiellement à l'intérieur même du matériau sur une faible épaisseur de celui-ci ; aucun problème d'adhérence ne se pose donc, cependant que la stabilité des composés formés écarte tout risque de dégradation.



Le procédé est peu onéreux du fait qu'il consomme peu d'énergie (tension et intensité relativement faibles de l'électrolyse), qu'il peut être mis en oeuvre à température ambiante, qu'il utilise des bains électrolytiques peu coûteux, enfin qu'il n'exige aucun traitement préalable de la surface à l'exception évidemment des opérations habituelles de préparation d'une oxydation anodique ; en particulier, on supprime le traitement préalable de nickelage nécessaire dans les procédés connus au noir de chrome.

10 En outre le bain acide (qui peut n'être que très légèrement acide) ne présente aucun caractère polluant gênant ce qui est essentiel en pratique.

 Selon un mode de mise en oeuvre préféré, la surface de captation est choisie en acier inoxydable à base de fer et chrome ; on peut avantageusement choisir un alliage de type courant à base de fer, chrome et nickel. On obtient ainsi une sélectivité améliorée grâce à un enrichissement superficiel en nickel provenant d'une migration vers la surface d'atomes de nickel de l'acier ; de plus les qualités de l'acier inoxydable confèrent à l'absorbeur une bonne résistance à la corrosion.

20 Le type d'acier inoxydable choisi dans chaque application est fonction de la température de fonctionnement prévue pour l'absorbeur et du rapport de sélectivité désiré ; dans le cas d'un fonctionnement à température élevée, on peut choisir un acier inoxydable à base de fer, chrome et nickel, contenant des additions essentiellement de cuivre, silicium, titane, molybdène ou niobium ou un mélange de ces métaux ; la sélectivité et/ou la stabilité se trouvent notablement améliorées par ces additifs.

30 On a pu constater que la sélectivité et/ou la stabilité à température élevée étaient dans la plupart des cas meilleures en utilisant des aciers à basse teneur de carbone (teneur pondérale de carbone inférieure ou égale à 0,03 %).

 En vue de maîtriser de façon précise les propriétés optiques de la surface de captation, l'oxydation anodique est, de préférence, réalisée à potentiel d'électrodes contrôlé, en disposant une électrode de référence dans le bain et en ajustant la différence de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence à une valeur de consigne très

approximativement constante comprise entre le potentiel de corrosion et le potentiel de passivation précités. Ce contrôle permet d'ajuster de façon reproductible la profondeur de pénétration du ou des métalloïdes, la nature des composés formés et
5 l'épaisseur de matériau intéressés par la migration des additifs à l'intérieur de l'alliage, paramètres dont découlent les propriétés optiques de la surface.

En particulier, la valeur de consigne sus-
évoquée est réglée à une valeur voisine du potentiel de passi-
10 vation primaire.

Selon un mode de réalisation donnant des bons résultats, les substances électroactives du bain sont des substances à base de soufre, notamment des sulfures. On observe dans ce cas un facteur d'absorption sensiblement plus élevé
15 qu'avec d'autres métalloïdes et un facteur d'émission sensiblement plus faible. Ces résultats proviennent vraisemblablement de la formation en surface de composés très favorables, à savoir sulfures de chromes, sulfures de nickel, oxy-sulfures de ces corps ou sulfures mixtes.

20 Dans le cas ci-dessus évoqué de substances électroactives à base de soufre, on obtient des conditions de mise en oeuvre particulièrement économiques en réalisant l'oxydation anodique durant un temps de traitement très approximativement compris entre 5 et 30 minutes dans un bain aqueux contenant, en
25 poids, très approximativement entre 1 % et 40 % d'acide sulfurique et entre 0,005 et 0,05 gramme d'ions sulfures par litre.

On a pu constater que les conditions d'acidité étaient larges et sur le plan pratique, il suffit de prévoir un bain aqueux contenant au moins 0,01 % d'acide pour conférer
30 au dit bain une acidité permanente suffisante et au moins 0,001 gramme d'ions sulfures par litre pour éviter des durées de traitement trop importantes.

L'oxydation anodique peut être réalisée à température ambiante, en milieu convenablement agité.

35 L'alliage ferreux de la surface de captation peut se présenter aussi bien sous forme de tôle, tube ou autre élément épais, que de feuillard mince destiné à être rapporté sur un support.

L'invention s'étend à un absorbeur sélectif de capteur solaire fabriqué par le procédé ci-dessus décrit et comprenant une surface de captation noire, enrichie superficiellement en au moins un métal d'apport autre que le fer, en particulier du chrome, et contenant superficiellement un ou des métalloïdes, en particulier soufre et oxygène.

Le procédé de l'invention est illustré ci-après par plusieurs exemples de mise en oeuvre qui sont décrits en référence aux dessins ; sur ces dessins, les figures 1, 2, 3 et 4 présentent des courbes donnant la proportion des éléments en surface du matériau en fonction de la profondeur, respectivement dans le cas des exemples 1, 2, 3 et 4.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, l'absorbeur est réalisé en tôle d'acier inoxydable Z03CN18-10 (norme AFNOR) (composition : 18 % de chrome, 10 % de nickel, taux de carbone : 0,03 %, le pourcentage restant étant du fer).

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 38 % en poids d'acide, additionné de 0,013 gramme de soufre par litre, sous forme de sulfure de sodium hydraté, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Dans ce bain, le potentiel de corrosion de l'acier précité est de - 0,45 volt et le potentiel de passivation - 0,17 volt en prenant une électrode au calomel comme électrode de référence.

La cathode est en acier inoxydable de même type que l'anode qui est formée par la tôle de l'absorbeur ; celui-ci est de façon classique recouvert d'une protection sur toutes les surfaces autres que la surface de captation appelée à être soumise au rayonnement solaire.

Une électrode de référence au calomel saturé est plongée dans le bain.

Les caractéristiques du traitement ont été les suivantes :

- . durée : 15 minutes,
- . potentiel de traitement (par rapport à l'électrode de référence) : - 0,18 volt,
- . température du bain : 20° C.

Après traitement, on obtient une surface d'aspect noir mat dont le facteur d'absorption α_s (pourcentage

global du rayonnement absorbé par rapport au rayonnement incident) et le facteur d'émission ϵ_{20} à 20° (pourcentage global du rayonnement émis par rapport à celui du corps noir à la même température) ont été mesurés : $\alpha_s = 0,90$

5 $\epsilon_{20} = 0,23.$

Ces valeurs démontrent une bonne sélectivité avec un coefficient d'absorption élevé.

Un essai de vieillissement à 200° C a ensuite été mené sur l'absorbeur pendant 7000 heures. Au terme de cette
10 période on constate que le facteur α_s a sensiblement augmenté jusqu'à 0,93 et que le facteur d'émission a légèrement diminué jusqu'à 0,21.

De façon inattendue, la sélectivité s'est donc améliorée au cours du temps.

15 Après l'oxydation anodique, une microanalyse à la sonde ionique a été réalisée sur un échantillon de la surface de captation ; les courbes de la figure 1 sont les enregistrements obtenus et illustrent les profils de concentration des éléments (notons qu'il n'est pas possible, de façon simple,
20 d'étalonner les axes de coordonnées).

On constate que la surface contient superficiellement du soufre et de l'oxygène en concentration croissante lorsqu'on se rapproche de la surface. De plus, on constate un enrichissement de la surface de nickel et en chrome. Pour le
25 chrome, cet enrichissement semble provenir d'une simple migration compte tenu du creux de concentration constaté dans une zone intermédiaire située entre la zone superficielle et la zone interne. Pour le nickel, on n'observe pas le creux sus-évoqué et l'enrichissement peut vraisemblablement s'expliquer
30 par une dissolution d'une très faible épaisseur de matériau dans le bain suivie d'une diffusion du nickel en surface du matériau.

EXEMPLE 2

Cet exemple a été conduit en utilisant pour
35 l'absorbeur l'acier inoxydable Z 12 C L 25 - 20 (norme AFNOR) (composition : 25 % de chrome, 20 % de nickel, taux de carbone : 0,12 % ; présence de traces de silicium < 1%, reliquat constitué par du fer).

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 38 % en poids d'acide, additionné de 0,027 gramme de soufre par litre, sous forme de sulfure de sodium hydraté.

5 Dans ce bain le potentiel de corrosion est - 0,40 volt et le potentiel de passivation - 0,02 volt.

Les caractéristiques de traitement ont été les suivantes :

- . durée : 10 minutes
- 10 . potentiel de traitement : - 0,05 volt,
- . température : 20° C.

Les courbes obtenues par micro-analyse ionique sont reproduites à la figure 2. On constate un enrichissement de la surface en silicium et une sélectivité accrue ($\alpha_s = 0,88$
15 $\epsilon_{20} = 0,22$).

EXEMPLE 3

Cet exemple a été conduit avec un bain analogue au précédent en utilisant pour l'absorbeur l'acier inoxydable Z 06 CNUD 15 - 04 (norme AFNOR) (15 % de chrome, 4 % de nickel,
20 2% de cuivre , 2% de molybdène, 0,06% de carbone, le reste étant du fer).

Le potentiel de corrosion est - 0,41 volt et le potentiel de passivation - 0,18 volt.

Les caractéristiques de traitement ont été les
25 suivantes :

- . durée : 10 minutes
- . potentiel de traitement : 0,19 volt,
- . température : 20° C.

Les courbes obtenues sont reproduites à la
30 figure 3 ; la concentration en cuivre présente un pic en surface, cependant que la concentration en molybdène est croissante lorsqu'on s'approche de la surface.

Cet exemple a conduit à une surface de captation possédant une excellente sélectivité ($\alpha_s = 0,90$ $\epsilon_{20} = 0,17$);
35 toutefois, l'acier inoxydable de départ est plus onéreux que les précédents.

EXEMPLE 4

Dans cet exemple , la surface de captation est réalisée en feuillard d'épaisseur de 2/100^e mm en acier

inoxydable Z 10 CNU 18 - 10 (composition : 18% de chrome, 10% de nickel, 1 à 2% de cuivre, trace de silicium, le pourcentage restant étant du fer).

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25 % en poids d'acide, additionné 0,02 gramme de soufre par litre, sous forme de sulfure de sodium hydraté.

Le potentiel de corrosion de cet acier est - 0,42 volt et le potentiel de passivation - 0,10 volt.

10 La cathode est en acier inoxydable de même type que l'anode et l'électrode de référence est au calomel saturé.

Les caractéristiques de traitement ont été les suivantes :

- . durée : 10 minutes,
- 15 . potentiel de traitement : - 0,18 volt,
- . température : 20° C.

Après traitement, on obtient les valeurs suivantes pour les facteurs d'absorption et d'émission :

- $\alpha_s = 0,83$
- 20 - $\epsilon_{20} = 0,15$

Le facteur d'émission est donc très faible dans ce cas.

Un essai de vieillissement à 300° C a été réalisé pendant 1000 heures. On constate une augmentation notable de α_s qui devient égal à 0,90, le facteur d'émission ϵ_{20} ayant légèrement augmenté (0,17).

Après cet essai de vieillissement, la sélectivité de cette surface de captation est donc remarquable.

Les courbes obtenues par micro-analyse ionique 30 sont reproduites à la figure 4.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication d'un absorbeur sélec-
tif de capteur solaire, permettant l'obtention d'une surface de
captation des rayonnements solaires à facteur d'absorption éle-
5 vé et à faible facteur d'émission, ledit procédé étant caracté-
risé en ce qu'on réalise la surface de captation de l'absorbeur
en un alliage ferreux et en ce que l'on fait subir à ladite
surface, en présence d'au moins un métal d'apport autre que le
fer, une oxydation anodique dans un bain électrolytique acide
10 contenant des substances électroactives à base de métalloïdes,
la tension d'électrolyse entre l'anode constituée par la sur-
face de captation de l'absorbeur et la cathode étant ajustée à
une valeur telle que le potentiel de l'anode soit compris entre
le potentiel de corrosion naturelle et le potentiel de passi-
15 vation primaire de l'alliage ferreux formant ladite anode.

2/ - Procédé de fabrication selon la revendica-
tion 1, dans lequel la surface de captation est réalisée en un
alliage ferreux contenant le ou les métaux d'apport à l'état
allié.

20 3/ - Procédé de fabrication selon la revendica-
tion 2, dans lequel la surface de captation est réalisée en
acier inoxydable contenant du chrome.

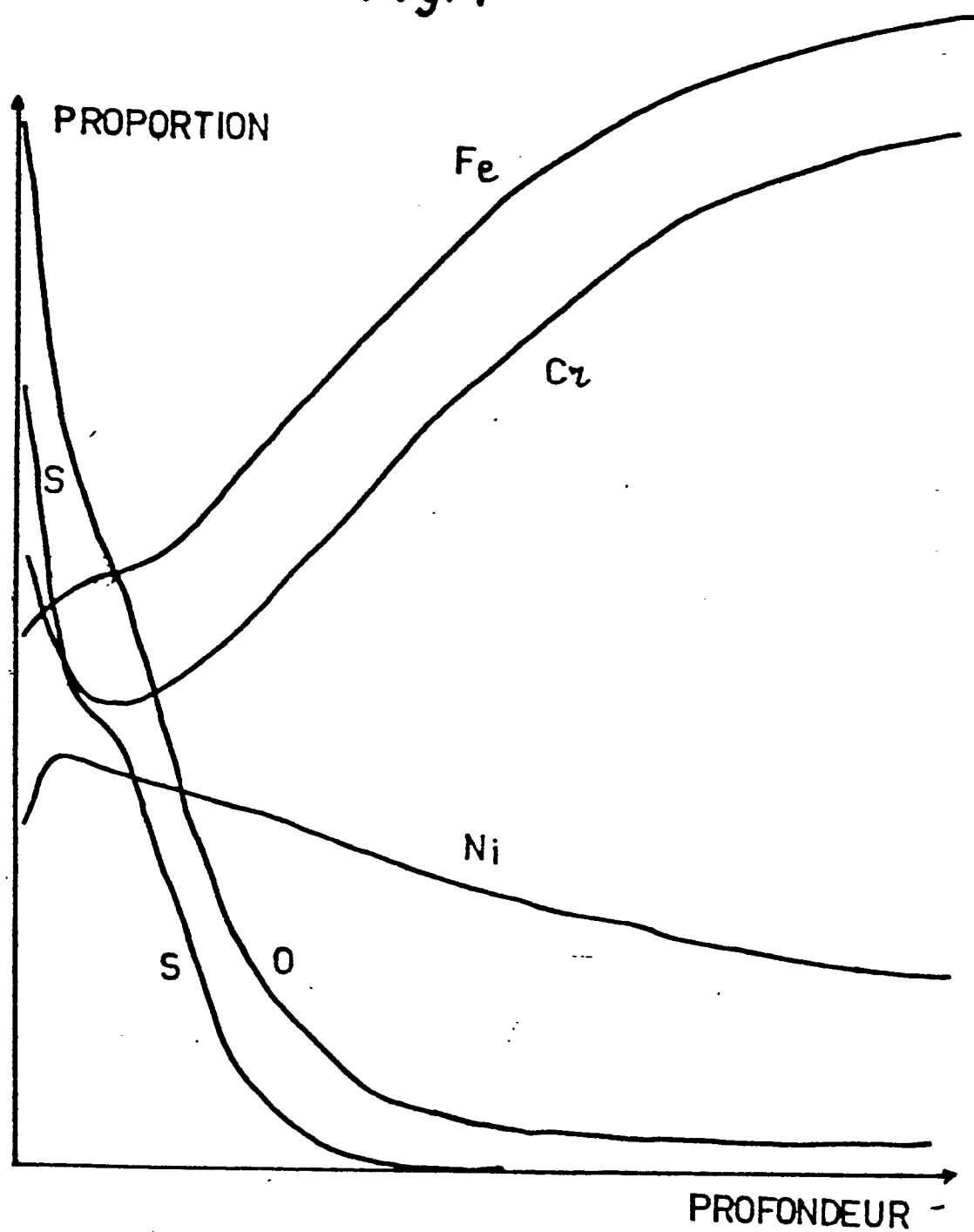
4/ - Procédé de fabrication selon la revendica-
tion 3, dans lequel la surface de captation est réalisée en
25 acier inoxydable à base de fer, chrome et nickel.

5/ - Procédé de fabrication selon l'une des
revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la surface de
captation est réalisée en un acier inoxydable contenant égale-
ment un ou plusieurs métaux du groupe : cuivre, silicium, titane,
30 molybdène ou niobium.

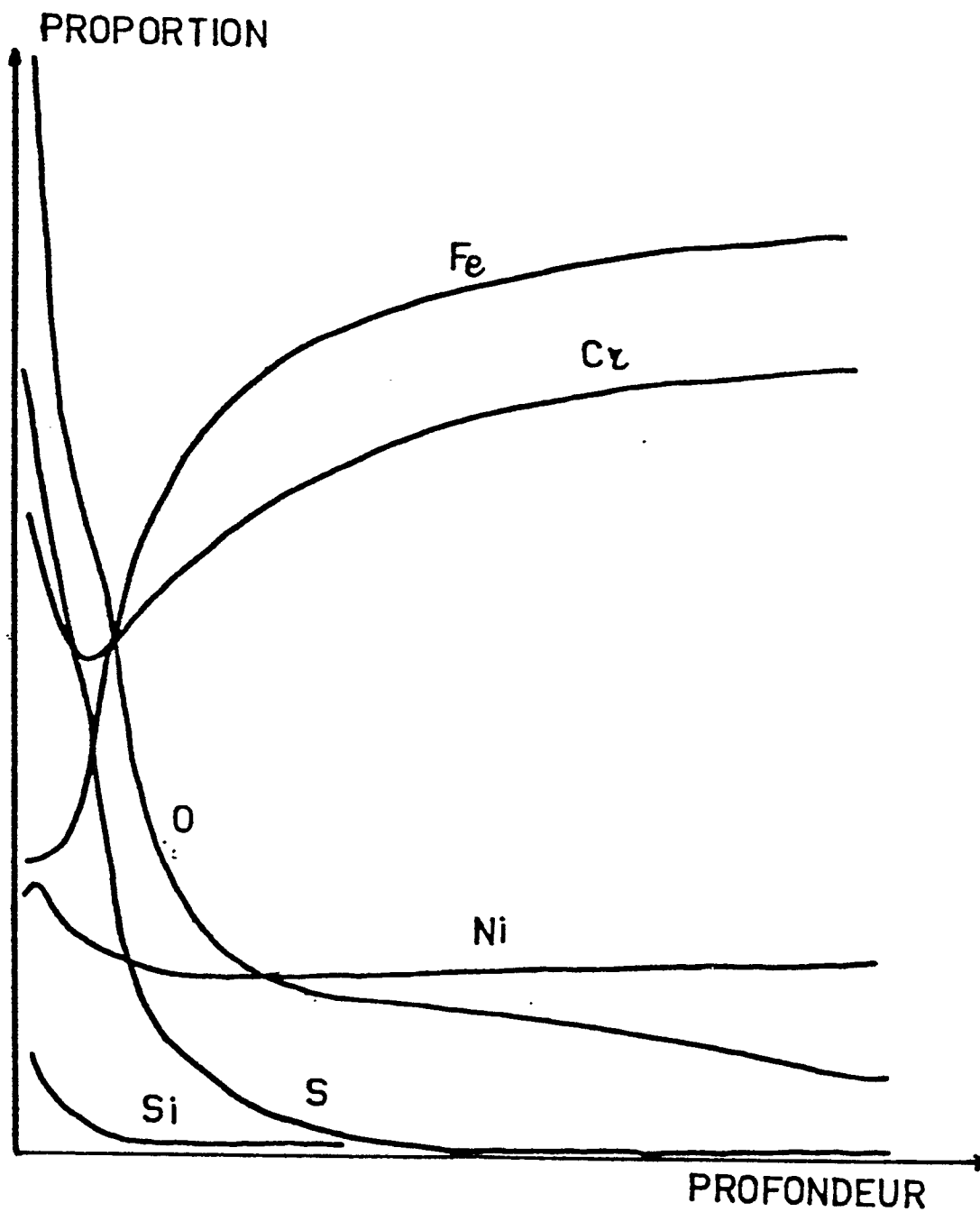
6/ - Procédé de fabrication selon l'une des
revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la surface de cap-
tation est réalisée en un alliage ferreux à basse teneur en
carbone.

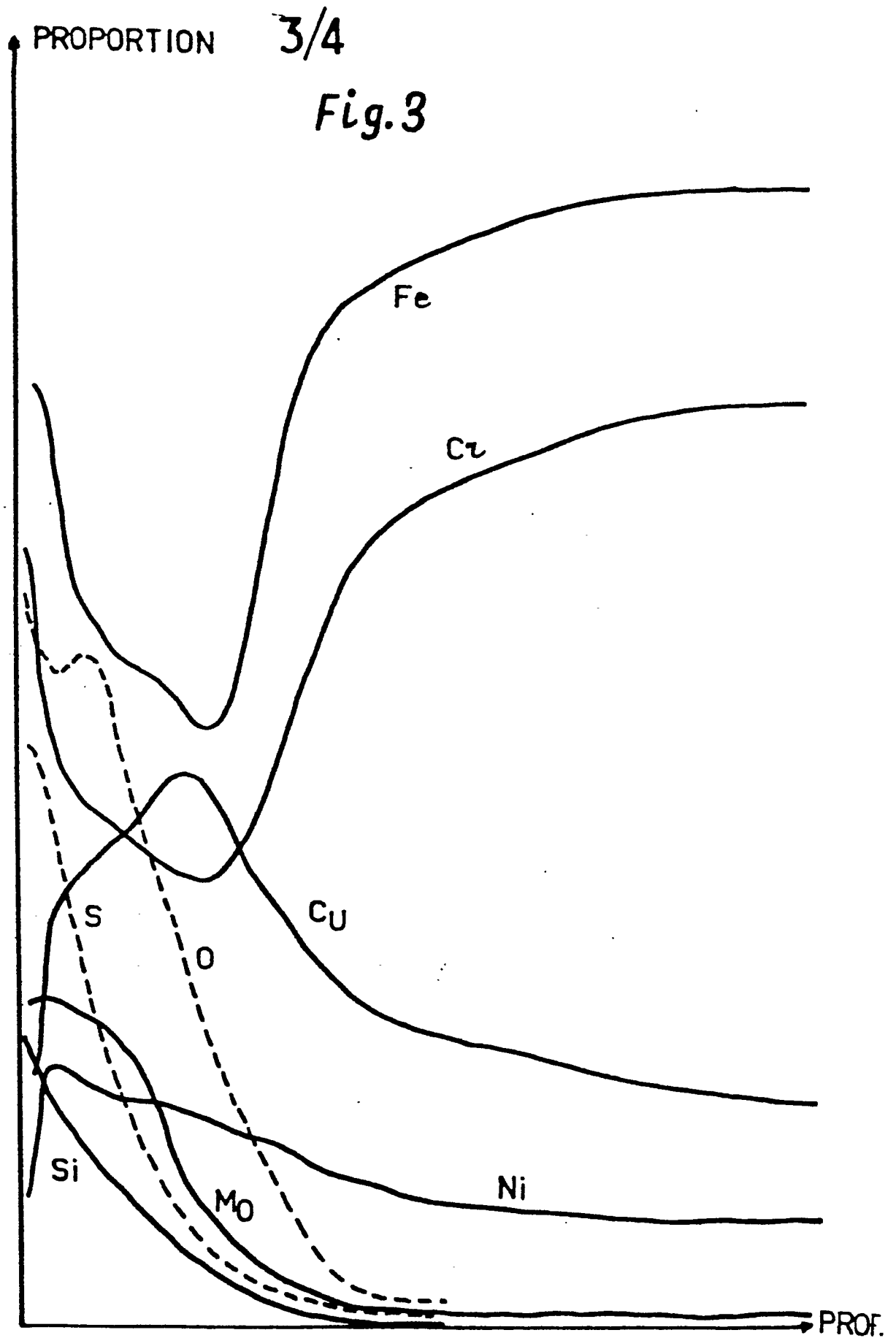
35 7/ - Procédé de fabrication selon l'une des
revendications 1, 2, 3, 4, 5, ou 6, caractérisé en ce que
l'oxydation anodique de la surface de captation est effectuée
à potentiel d'électrode contrôlé, en disposant une électrode
de référence dans le bain électrolytique et en ajustant

1/4
Fig. 1



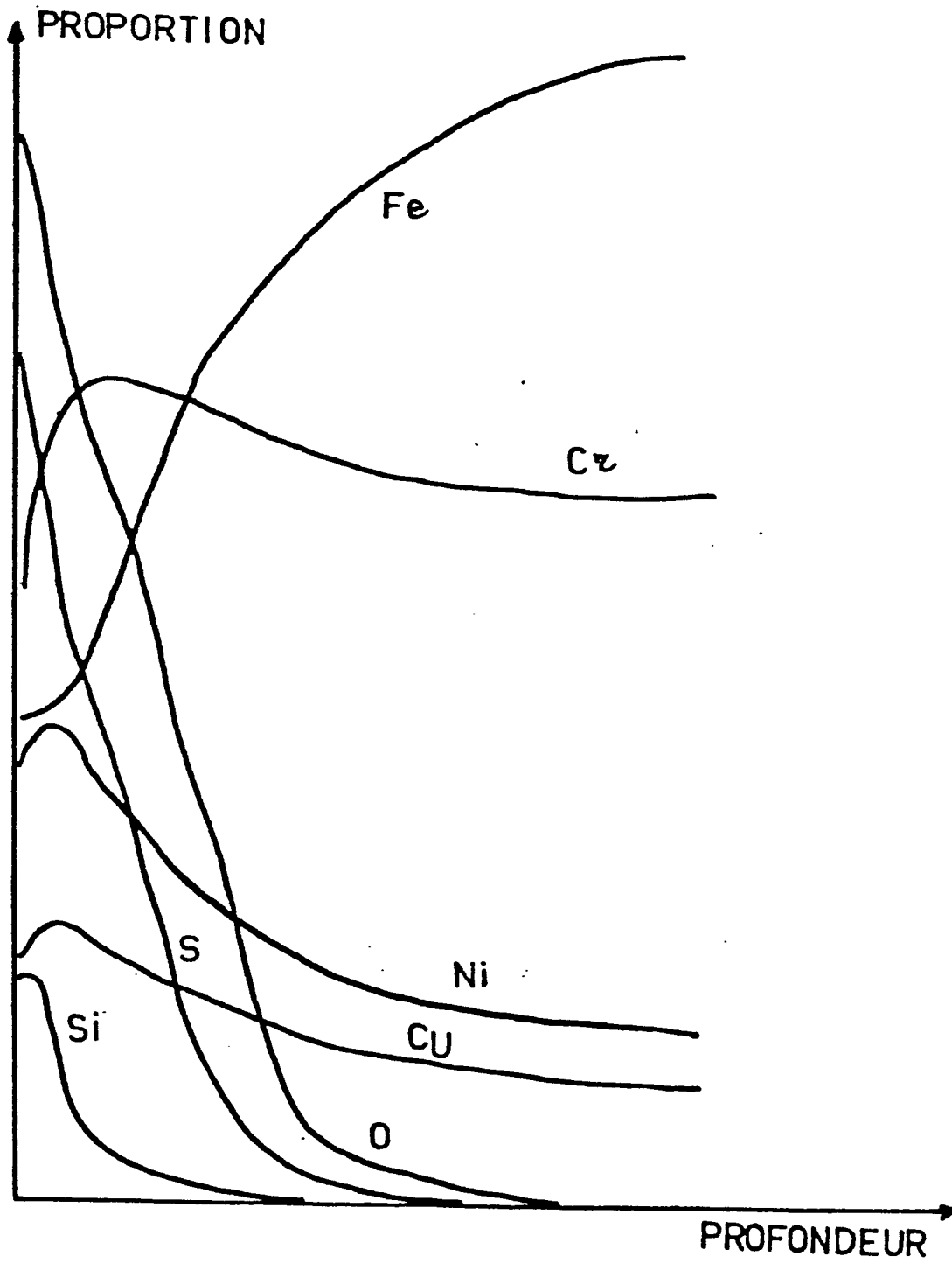
2/4
Fig.2





4/4

Fig. 4





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0023055

Numero de la demande

EP 80 20 0639

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 31)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendica- tion concernée	
A	<u>CH - A - 576 008 (FRANKE)</u> * En entier *	1	C 25 D 11/34 F 24 J 3/02
	--		
	<u>FR - A - 2 337 320 (TEKNOTERM)</u> * Exemple 1; revendications 1-2 *	1	
	--		
	<u>FR - A - 2 325 002 (YAZAKI SOGYO)</u> * Revendications 1-19 *	1	
	--		
	<u>FR - A - 2 338 475 (CENTRE NATIONAL D'ETUDES SPATIALES)</u> ----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 25 D 9/06 11/26 11/34 F 24 J 3/02
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interference D: document cite dans la demande L: document cite pour d'autres raisons
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 24-09-1980	Examineur V. LEEUWEN